Ueber einige Derivate
des
Pyrogalloltrimethyläthers.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE
DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT
ZU ERLANGEN

VORGELEGT VON

CARL SCHLÖR
AUS SWINEMÜNDE.

BERLIN.
Buchdruckerei von Goedecke & Gallinek
Friedrichstrasse 105a.

1889

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0167

Seinem theuren Bruder

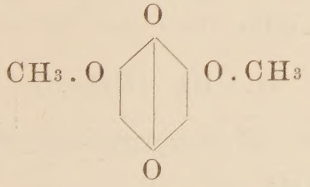
in herzlicher Liebe

gewidmet

vom

Verfasser.

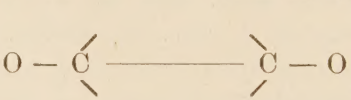
In einer Abhandlung über die Trimethyläther der drei Trioxybenzole theilte Will*) im Sommer vorigen Jahres mit, dass sich diese Körper wesentlich durch ihr Verhalten gegenüber concentrirter Salpetersäure unterscheiden. Während nämlich der Phloroglucintrimethyläther, mit conc. Salpetersäure behandelt, eine blaue Lösung giebt, aus welcher sich ein blauer, krystallisirter Farbstoff erhalten lässt, und der Trimethyläther des Oxyhydrochinons durch conc. Salpetersäure in ein gelbbraunes Dinitrotrimethyloxyhydrochinon übergeführt wird, geht der Pyrogalloltrimethyläther bei gleicher Behandlung glatt in ein gelbes Krystallgemenge von in Alkali löslichem Dimethoxychinon und darin unlöslichem Mononitropyrogalloltrimethyläther über. Durch spätere Untersuchungen desselben Forschers**) wurde es dann unzweifelhaft, dass dem Dimethoxychinon die asymmetrische Constitution



*) Ber. d. d. chem. Ges. XXI, 603 u. f.
**) ibid. XXI, 2020 u. f.

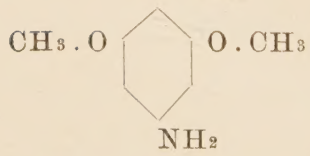
zukommt, während die Stellung der NO_2-Gruppe im Nitropyrogalloltrimethyläther bis jetzt unbekannt ist. Ich habe die Untersuchungen über die beiden genannten durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Pyrogalloltrimethyläther entstehenden Verbindungen wieder aufgenommen und mich zunächst mit der Frage nach der Constitution des Nitrokörpers beschäftigt.

Da schon Will*) gezeigt hatte, dass der Nitrokörper sich durch Zinnchlorür und Salzsäure leicht zu der entsprechenden Amidobase reduciren lässt, so schien sich die Aufgabe leicht lösen zu lassen. Die aromatischen Monamine liefern nach den bisherigen Erfahrungen bei geeigneter Oxydation leicht Chinone in der Weise, dass der Amido-Rest und die zu ihm in para-Stellung befindliche Gruppe zerstört und durch die Chinongruppe

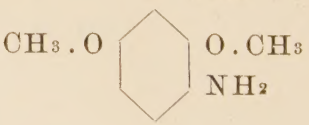


ersetzt werden. Es war daher vorauszusehen, dass auch das dem Nitrotrimethylpyrogallol entsprechende Amidotrimethylpyrogallol bei der Oxydation ein gleiches Verhalten zeigen würde. Den beiden für die Base möglichen Formeln

I.

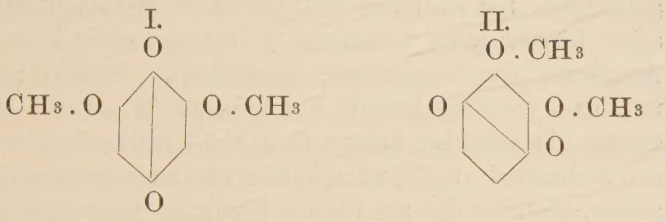


II.



*) l. c.

würden dann die Chinone



entsprechen, d. h. im ersteren Falle gelangte man zu dem seiner Constitution nach bekannten Dimethoxychinon, dessen Schmelzpunkt Will bei 249° angiebt, im letzteren Falle zu einem neuen Chinon, welchem das benachbarte Tetroxybenzol entsprechen würde. Thatsächlich lässt sich das Amidotrimethylpyrogallol, wie die nachfolgenden experimentellen Untersuchungen zeigen werden, in das Dimethoxychinon überführen, für welches die unsymmetrische Formel bewiesen ist. Da auch über die Gruppirung der Hydroxylgruppen im Pyrogallol zur Zeit wohl kein Zweifel mehr besteht, ist somit die Constitution des Amido-, wie auch des Nitrotrimethylpyrogallols aufgeklärt; dieselben sind als β-Derivate des v.-Trioxybenzoltrimethyläthers zu betrachten.

Ehe ich auf die Charakterisirung dieser Körper selbst eingehe, möchte ich nicht unterlassen, hier einige Beobachtungen bei der Darstellung der Ausgangsprodukte, welche bisher nur mit einiger Mühe zu erhalten waren einzuschalten.

Der

Pyrogalloltrimethyläther

$$C_6H_3-\begin{cases} O.CH_3 & 1. \\ O.CH_3 & 2. \\ O.CH_3 & 3. \end{cases}$$

wurde nach Will's*) Angaben durch Kochen von Pyrogallussäure mit Kali und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung unter Rückfluss, jedoch mit einer kleinen Aenderung des Verfahrens, dargestellt. Erhitzt man nämlich Pyrogallussäure in der üblichen Weise mit der ganzen theoretischen Menge (je 3 Mol.) Kaliumhydroxyd und Jodmethyl am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaktion, destillirt den zur Lösung benutzten Methylalkohol ab, fügt zum Rückstande Alkali in kleinem Ueberschuss hinzu und destillirt mit Wasserdämpfen, so zeigt es sich, dass sich kaum nennenswerthe Mengen des neutralen Aethers gebildet haben, der grössere Theil des angewandten Pyrogallols befindet sich theils verharzt, theils als saure Methyläther im Destillationsrückstande, aus welchem letztere nach dem Ansäuern durch Aether ausgeschüttelt werden können. Bessere Resultate werden erzielt, wenn man die Hydroxylgruppen des Pyrogallols gewissermassen successive methylirt. Erst nachdem die Umsetzung zwischen je 1 Mol. Pyrogallol, Kali und Jodmethyl vollendet ist, setzt man ein zweites Mol. Kali und Jodmethyl hinzu, kocht wieder bis zur neutralen Reaktion und wiederholt das Verfahren mit dem dritten Molecül. Auf diese Weise erhält man sofort eine sehr beträchtliche Menge des Trimethyläthers, und behandelt man die noch im Destillationsrückstande vorhandene, unvollständig methylirte Pyrogallussäure, nachdem man sie aus saurer Lösung durch Aether ausgeschüttelt hat, nach dem Verdunsten des letzteren nochmals mit den berechneten Mengen Kali und Jodmethyl, so werden 70% der theoretischen Ausbeute erreicht.

Bei der Destillation mit Wasserdämpfen erstarrt

*) l. c.

der Aether bereits im Kühler in gut ausgebildeten Krystallen, er muss aber dennoch ziemlich häufig, und zwar aus abwechselnd verschiedenen Lösungsmitteln, umkrystallisirt werden, bis er constant bei 47° schmilzt und bei der Analyse gute Zahlen liefert:

0,2271 g. exsiccatortrockener Substanz gaben 0,5332 g. Kohlensäure und 0,1463 g. Wasser.

Ber. f. $C_6H_3(OCH_3)_3$:			Gefunden:
C_9	108	64,29	64,03
H_{12}	12	7,14	7,16
O_3	48	28,57	—
	168	100,00	

Dieser Trimethyläther des Pyrogallols ist jedoch nicht das einzige neutrale Produkt, welches durch Einwirkung von Jodmethyl auf Pyrogallolkalium entsteht. Wenn man nämlich die Krystallmasse, wie sie aus dem beschriebenen Methylirungsverfahren hervorgeht, auf ein Saugfilter bringt und unter wiederholtem Aufgiessen von Wasser absaugt, so fliesst mit letzterem ein Oel ab, welches, völlig unlöslich in Alkalien und demnach frei von partiell methylirten Verbindungen, sich schon dadurch von dem gewöhnlichen Trimethyläther unterscheidet, dass der grösste Theil desselben von conc. Salpetersäure (1,185) nicht in dem oben angegebenen Sinne verändert wird, sondern bei dieser Behandlung seine ölige Beschaffenheit beibehält. Das gesammte Produkt siedete zwischen 252—255°, also in der Nähe des bei 253° liegenden Siedepunktes des Trimethylpyrogallols, so dass eine Reinigung durch fraktionirte Destillation nicht möglich war. Ich habe deshalb das rohe Oel zur Analyse verwandt und mit demselben eine Bestimmung der

Methoxyl-Gruppen nach der bewährten Zeisel'schen Methode*) ausgeführt:

I. 0,3120 g. Substanz gaben 1,0257 g. Jodsilber.
II. 0,2337 g. Substanz gaben 0,7750 g. Jodsilber.

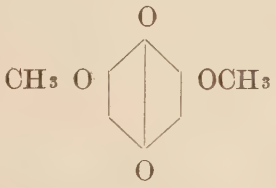
Ber. f. $C_6H_3(OCH_3)_3$:		Gef.: I.	II.
OCH_3	: 55,36 %	43,37 %	43,75 %

Aus diesen Zahlen geht die Verschiedenheit der beiden Produkte unzweifelhaft hervor, und es liegt die Vermuthung nahe, dass man es hier mit ähnlichen Körpern zu thun hat, wie sie in Folge von Bindungswechsel und Wanderung des Hydroxylwasserstoffes bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Phloroglucinkalium entstehen und welche von Herzig & Zeisel**) einem genaueren Studium unterzogen worden sind. Dieselben erhielten aus dem Phloroglucin nicht den Aether des Trihydroxybenzols, sondern Aether bisekundärer Phloroglucine mit bedeutend geringerem Aethoxylgehalt und selbst ein hexaäthylirtes Triketohexamethylen, aus welchem sich kein Aethoxyl abspalten liess. Die genannten Forscher***) haben neuerdings auch andere mehratomige Phenole in dieser Richtung untersucht und u. A. auch bei der Behandlung von Pyrogallolkalium mit Jodaethyl aethoxylärmere Verbindungen erhalten. Sie haben sich vorbehalten, die Natur dieser interessanten Körper weiter zu erforschen, so dass ich mich darauf beschränke, ihre Angaben auch bezüglich der Methylverbindungen des Pyrogallols zu bestätigen. Die Bildung solcher des-

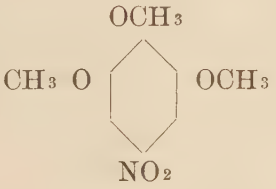
*) Monatshefte f. Ch. 1885. 989.
**) Monatshefte f. Ch. IX, 217, 882.
***) Sitzungsber. d. Wiener Akademie 98. IIb. 1889. März.

motroper Formen, mag dieselbe durch gewisse Temperaturen bei der Darstellung oder in anderer Weise begünstigt werden, scheint jedenfalls eine Erklärung für die überaus wechselnde Ausbeute des Pyrogalloltrimethyläthers zu geben.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,185 auf den Pyrogalloltrimethyläther, welche denselben, wie schon erwähnt, in ein Gemisch von Dimethoxychinon



und Nitropyrogalloltrimethyläther



überführt, ist es auffallend, dass sich, nachdem die anfangs auftretenden niederen Stickstoffoxyde entwichen sind, ein starker Blausäuregeruch bemerkbar macht. Die Cyanwasserstoffsäure ist denn auch in der Reaktionsflüssigkeit mit Hülfe der gewöhnlichen Reaktionen deutlich nachzuweisen. Ob sich diese Erscheinung vielleicht durch eine einfache genetische Beziehung zwischen dem Chinon und dem Nitrokörper, etwa nach dem Schema:

$$\underbrace{C_9 H_{11} NO_5}_{\text{Nitrotrimethylpyrogallol}} = \underbrace{HCN}_{} + \underbrace{H_2 O}_{} + \underbrace{C_8 H_8 O_4}_{\text{Dimethoxychinon}}$$

erklären lässt, mag vorläufig dahingestellt bleiben, wenigstens ist es mir trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen, den Nitrokörper direct in das Chinon überzuführen.

Die relativen Mengen, in welchen Chinon und Nitrokörper gebildet werden, schwanken je nach der Einwirkungsdauer und der Temperatur, auf welche sich das Reaktionsgemisch erhitzt. Bei kurzem, glattem Verlauf der Reaktion erhält man aus 100 g. Pyrogalloltrimethyläther ca. 45 g. Dimethoxychinon und ca. 40 g. Nitrotrimethylpyrogallol, in anderen Fällen sank die Ausbeute an Nitrokörper bis auf ca. 30 g. Nitrokörper bei 55 g. Chinon.

Ein Versuch, die Bildung des Chinons durch Anwendung von salpetriger Säure überhaupt zu vermeiden, gab nicht das gewünschte Resultat. Leitet man nämlich Salpetrigsäureanhydrid (aus Arsenigsäure und Salpetersäure vom spec. Gew. 1,35) in die absolut ätherische Lösung des Pyrogalloltrimethyläthers und lässt den Aether freiwillig verdunsten, so bleiben schliesslich die beiden Oxydationsprodukte in denselben Mengenverhältnissen zurück, wie bei Anwendung von Salpetersäure.

Das

Nitrotrimethylpyrogallol

$$C_6 H_2 \begin{cases} (OCH_3)_3. & (1.\ 2.\ 3.) \\ NO_2 & (5.) \end{cases}$$

lässt sich von dem Dimethoxychinon durch Auskochen mit Alkohol leicht trennen und darauf nach dem Verdunsten des Alkohols durch Behandlung mit verdünntem Alkali von den letzten Spuren des Chinons befreien. Man krystallisirt am besten aus Alkohol oder Eisessig

um. Die constant bei 100° schmelzende Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2418 g. der exsiccatortrockenen Substanz gaben 0,4500 g. Kohlensäure und 0,1190 g Wasser.

II. 0,3101 g. Substanz lieferten 18,75 ccm. Stickstoff bei 21° C. und 761 mm. Druck.

Berechnet für: $C_9H_{11}NO_5$			Gefunden: I.	II.
C_9	108	50,70	50,76	—
H_{11}	11	5,17	5,47	—
N	14	6,57	—	6,89
O_5	80	37,56	—	—
	213	100,00		

Der Körper ist leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Benzol, Ligroin und Eisessig, unlöslich in kaltem Wasser und Alkalien. Aus Eisessig krystallisirt er in schönen, grossen, messbaren Krystallen.

Krystallsystem*): monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}7476 : 1 : 0{,}5119$$
$$\beta = 80^\circ 54'$$

Beobachtete Formen:

$$b = \left(010\right) \infty \breve{P} \infty, \; c = \left(001\right) o P,$$
$$m = \left(110\right) \infty P, \; q = \left(011\right) \breve{P} \infty,$$
$$p = \left(111\right) - P, \; o = \left(\bar{1}11\right) + P \text{ und}$$
$$w = \left(\bar{3}22\right) . \tfrac{3}{2} \breve{P} \tfrac{3}{2}.$$

*) Diese, sowie die folgenden krystallographischen Bestimmungen hatte Herr Privatdocent Dr. Fock die Güte, auszuführen.

Zur Untersuchung lagen zwei Präparate vor, welche in der gleichen Weise durch Krystallisation aus Eisessig erhalten waren, jedoch zeigte das eine schwach gelbliche Farbe, während das andere farblos erschien. Beide Präparate zeigten den gleichen prismatischen Habitus und dieselben Formen, nur die Pyramide w konnte an den farblosen Krystallen nicht aufgefunden werden. Von den Endflächen herrschten die beiden Pyramiden o und p regelmässig vor, während die Basis und das Klinodoma nur ganz untergeordnet auftraten. Die Symmetrieebene b war gleichfalls stets von geringer Ausdehnung.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m:m = 110:1\bar{1}0 =$	72° 52′	—
$m:c = 110:001 =$	82° 41′	—
$p:c = 111:001 =$	37° 18′	
$p:p = 111:1\bar{1}1 =$	42° 38′	42° 33′
$q:q = 011:0\bar{1}1 =$	53° 26′	53° 38′
$o:o = \bar{1}11:\bar{1}\bar{1}1 =$	48° 34′	48° 37′
$o:c = \bar{1}11:001 =$	43° 20′	43° 26′
$o:m = \bar{1}11:\bar{1}10 =$	53° 58′	53° 53′
$o:m = \bar{1}11:110 =$	—	84° 14′
$p:m = 111:110 =$	74° 7′	74° 16′
$p:q = 111:011 =$	28° 58′	29° 7′
$o:q = \bar{1}11:011 =$	33° 40′	33° 30′
$w:w = \bar{3}22:\bar{3}\bar{2}2 =$	41° 58′	42° 2′
$w:o = 322:\bar{1}11 =$	12° 34′	12° 41′

Spaltbar deutlich nach der Basis.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Die erste Mittellinie fällt angenähert zusammen mit der Normalen auf die Basis.

2 E = circa 60° für Na = Licht. Dispersion $v > c$.

Einwirkung alkalischer Reductionsmittel auf den Nitropyrogalloltrimethyläther.

Erhitzt man 5 g. des Nitrotrimethylpyrogallols mit einer Lösung von 20 g. Kaliumhydroxyd in 50 g. Methylalkohol etwa zwei Stunden am Rückflusskühler, so verwandelt sich die anfangs klare Lösung allmälig in einen dicken, zinnoberrothen Krystallbrei. Wird nun der Alkohol verdunstet, so bleibt als Rückstand ein Gemenge von zwei Verbindungen, von denen die eine zinnoberrothe Farbe besitzt und in Wasser mit orangegelber Farbe leicht löslich ist, während die andere, darin unlöslich, in Form feiner, schwefelgelber Nadeln zurückbleibt. Bei näherer Untersuchung erwies sich der erste, wasserlösliche rothe Körper als das Ka-Salz eines **Nitropyrogalloldimethyläthers,** entstanden durch Verseifung einer Methoxylgruppe, die zweite, unlösliche, schwefelgelbe Verbindung als ein **Azoxytrimethylpyrogallol.**

Nitrodimethylpyrogallol.

$$C_6 H_2 \begin{cases} OH. \\ (O.\,CH_3)_2 \\ NO_2 \end{cases} + C_2 H_5.\,OH.$$

Da die schwefelgelbe Substanz in Wasser vollständig unlöslich ist, so führt man die Trennung beider Körper am einfachsten so aus, dass man das Reaktionsprodukt auf einem Filter so lange mit heissem Wasser auswäscht, bis das Filtrat ungefärbt abläuft; man hat alsdann auf dem Filter die fast reine Azoxyverbindung, im Filtrat das Kaliumsalz des Nitropyrogalloldimethyl-

äthers, welcher sich beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der durch Eindampfen auf ein kleines Volumen gebrachten Flüssigkeit fast vollständig abscheidet. Man krystallisirt ihn mehrmals aus Alkohol um und erhält so einen Körper, welcher in jeder Weise die charakteristischen Eigenschaften der Nitrophenole zeigt und dessen Analyse zu folgenden Zahlen führte:

I. 0,1920 g. Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten 0,3378 g. Kohlensäure und 0,0832 g. Wasser.

II. 0,25635 g. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 17 ccm. Stickstoff bei 25° C. und 760 mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_8H_9NO_5$			Gefunden I.	II.
C_8	96	48,24	47,98	—
H_9	9	4,52	4,81	—
N	14	7,04	—	7,40
O_5	80	40,20	—	—
	199	100,00		

Es sind wohlausgebildete, farblose Tafeln, welche bei 141° C. unter Zersetzung schmelzen, sehr schwer löslich sind in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Alkalien. Der Körper enthält 1 Mol. Krystallalkohol und verliert einen Theil desselben beim Liegen an der Luft schon in kürzester Zeit, so dass eine Bestimmung des Alkohols bei Anwendung der nur zwischen Fliesspapier abgepressten Substanz (I) etwas zu hoch, dagegen bei Krystallen, welche etwa 15 Minuten an der Luft gelegen hatten und gerade anfingen, undurchsichtig zu werden (II), zu niedrig ausfiel.

I. 0,2222 g. der mittelst Fliesspapiers abgepressten Substanz verloren bei 100° 0,0429 g. Alkohol.

II. 0,2210 g. Substanz bei anfangender Verwitterung verloren bei 100° 0,0390 g. Alkohol.

Berechnet für	Gefunden	
$C_8H_9NO_5 + C_2H_6O$	I.	II.
C_2H_6O : 18,77 %	19,30 %	17,64 %

Durch Kochen mit den berechneten Mengen Kali und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung unter Rückfluss bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion lässt sich der Nitropyrogalloldimethyläther in den schon beschriebenen neutralen Aether zurückverwandeln. Man verdunstet nach eingetretener, neutraler Reaktion den Alkohol, fügt zum Rückstand, um unveränderten Dimethyläther zurückzuhalten, wenig Kalilauge, schüttelt mit Aether aus und behält schliesslich nach dem Verdunsten des Aethers im Rückstande einen mit dem Nitrotrimethylpyrogallol identischen Körper, welcher schon nach einmaligem Umkrystallisiren genau bei 100° schmilzt, auch durch Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür und Salzsäure, in das bei 114° schmelzende, noch unten näher zu beschreibende Amidotrimethylpyrogallol übergeführt wird.

Ammoniak wird von dem Nitrodimethylpyrogallol leicht absorbirt, aus der gelben Lösung konnte jedoch ein entsprechendes Salz nicht isolirt werden, da dieselbe schon beim Eindampfen einen Theil des Ammoniaks verliert.

Die krystallographische Untersuchung des Nitrodimethylpyrogallols hatte folgendes Resultat:

Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}7907 : 1 : 0{,}4376.$$

Beobachtete Formen:

$a = (100) \infty \bar{P} \infty$, $b = (010) \infty \breve{P} \infty$,

$m = (110) \infty P$, $n = (310) \infty \bar{P} 3$,

$r = (101) \bar{P} \infty$ und $s = (201) 2 \bar{P} \infty$.

Die schwach gelblich gefärbten Krystalle sind von prismatischem Habitus und bis 10 mm. lang und 1 mm. dick. Bisweilen sind die Individuen auch mehr tafelförmig nach dem Brachypinakoid. Das Makropinakoid und das Makroprisma n erscheinen meist nur untergeordnet. Von den Endflächen herrscht das primäre Makrodoma stets vor, dasjenige mit zweifacher Vertikalaxe tritt überhaupt nicht regelmässig auf.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 76^\circ\ 40'$	—
$r : r = (101) : (\bar{1}01)$	$= 47^\circ\ 16'$	—
$n : n = (310) : (3\bar{1}0)$	$= 29^\circ\ 30'$	$29^\circ\ 32'$
$a : s = (100) : (201)$	$= 48^\circ\ 54'$	$48^\circ\ 49'$
$r : m = (101) : (110)$	$= 50^\circ\ 33'$	$50^\circ\ 27'$
$r : n = (101) : (310)$	$= 67^\circ\ 12'$	$67^\circ\ 12'$
$s : m = (201) : (110)$	$= 59^\circ\ 3'$	$58^\circ\ 54'$
$s : n = (201) : (310)$	$=$ —	$71^\circ\ 42'$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Makropinakoid a.

Ebene der optischen Axen = Basis.

Erste Mittellinie = Axe b.

Winkel der optischen Axen sehr gross, die Axen erscheinen im Polarisationsinstrument ganz am Rande des Gesichtsfeldes.

Dispersion $\varsigma < \upsilon$.

Nähere optische Untersuchung nicht durchführbar, da die Krystalle alsbald nach dem Herausnehmen aus der Lösung verwittern.

Das Kaliumsalz, $C_6 H_2 (O.CH_3)_2 O Ka + 3 H_2 O$, krystallisirt aus verdünnteren, wässerigen Lösungen in prachtvollen, orangegelben Blättchen mit 3 Mol. Krystallwasser, von denen es 1 Mol. bei 100° hält. Der Verlust dieser 2 Mol. Wasser ist von einer wesentlichen Aenderung der Farbe begleitet, dieselbe geht beim Erhitzen des Salzes auf 100° aus Gelb in ein schönes Zinnoberroth über, ohne dass indess die Krystalle ihren Glanz einbüssen, sie nehmen vielmehr einen bläulichen Stahlglanz an. Dasselbe wasserärmere Salz schiesst auch aus sehr concentrirten wässerigen, sowie aus stark alkoholischen Lösungen in zinnoberrothen Nadeln an, kann jedoch durch Krystallisation aus verdünnteren, wässerigen Lösungen in die gelbe Verbindung mit 3 Mol. Wasser zurückverwandelt werden. Der Schmelzpunkt liegt über 300°, über denselben erhitzt, explodirt der Körper unter Zurücklassung schwer verbrennlicher Kohle.

Das Ergebniss der Analyse ist folgendes:

I. 0,2022 g. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,0674 g. Kaliumsulfat.

II. 0,1998 g. der bei 110° getrockneten Substanz lieferten 10,5 cm. Stickstoff bei 21° C. und 760 mm. Druck.

Berechnet für $C_8 H_8 Ka NO_5, H_2 O$			Gefunden	
			I.	II.
C_8	96	37,65	—	—
H_{10}	10	3,92	—	—
Ka	39	15,29	14,94	—
N	14	5,49	—	5,98
O_6	96	37,65	—	—
	255	100,00		

III. 0,8332 g. der lufttrockenen Substanz verloren bei 100—110° 0,1074 g. Wasser.

IV. 0,3904 g. der lufttrockenen Substanz verloren bei 100—110° 0,0489 g. Wasser.

Berechnet für	Gefunden	
$C_8 H_8 Ka NO_5$, $H_2 O + 2$ aq.	III.	IV.
2 Mol. aq.: 12, 38 %	12,88 %	12,53 %

Das Kaliumsalz ist leicht löslich in Wasser und sehr verdünntem Alkohol, ziemlich schwer in 90% Alkohol. Bleiacetat fällt aus seinen Lösungen ein gelbes, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Bleisalz, und auch darin zeigt sich der phenolartige Charakter der Substanz, dass die Salze schon durch Kohlensäure zersetzt werden.

Reductionsmittel, wie Zinnchlorür und Salzsäure, führen das Nitrodimethylpyrogallol leicht in die entsprechende Amidoverbindung über, deren Zinndoppelsalz sich beim Erkalten der Reductionsflüssigkeit in farblosen Nadeln ausscheidet. Zersetzt man das Letztere durch Schwefelwasserstoff, so lässt sich durch Eindampfen der vom Zinn befreiten Flüssigkeit ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat erhalten. Die Base selbst ist bisher nicht isolirt worden, wie denn überhaupt die Charakterisirung derselben als ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit liegend späterer Zeit vorbehalten werden muss.

Das

Azoxytrimethylpyrogallol,

$$C_6 H_2 (O.\ CH_3)_3\ N — N\ C_6 H_2 (O.\ CH_3)_3$$
$$\backslash O /$$

welches, wie erwähnt, neben dem Nitrodimethylpyrogallol bei der Reduction des Nitrotrimethylpyrogallols mit alkoholischem Kali gebildet wird, bleibt nach dem Auslaugen des Reaktionsproduktes mit Wasser als unlöslich auf dem Filter zurück. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol ist dasselbe bereits rein und zeigt den constanten Schmelzpunkt 165°.

Feine, lange, schwefelgelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in siedendem Alkohol, unlöslich in Ligroin, in Säuren und Alkalien. Zinnchlorür und Salzsäure reduciren die Azoxyverbindung in alkohol. Lösung zu dem bei 114° schmelzenden Amidopyrogalloltrimethyläther.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

I. 0,2178 g. Substanz lieferten 0,4541 g. Kohlensäure und 0,1168 g. Wasser.

II. 0.2244 g. Substanz lieferten 15,25 ccm. Stickstoff bei 22° C. und 761 mm. Druck.

Berechnet für $C_{18} H_{22} N_2 O_7$			Gefunden I.	II.
C_{18}	216	57,14	56,86	—
H_{22}	22	5,82	5,96	—
N_2	28	7,41	—	7,70
O_7	112	29,63	—	—
	378	100,00		

Azotrimethylpyrogallol.

$C_6 H_2 (O. CH_3)_3 N = N C_6 H_2 (O. CH_3)_3$

wird am besten aus der Azoxyverbindung durch Reduction mit 8% Natriumamalgam dargestellt. Da dies Reductionsmittel nicht weiter, als bis zur Azoverbindung führt, wendet man davon zweckmässig einen Ueberschuss

an. Die alkoholische Lösung des Azoxykörpers wird mit dem Natriumamalgam am Rückflusskühler erhitzt, bis alles Natrium gelöst ist, man filtrirt alsdann noch heiss und lässt erkalten. Hierbei scheidet sich die Azoverbindung fast vollständig aus und kann durch wiederholtes Lösen in Benzol und Fällen durch Ligroin leicht gereinigt werden. Man erhält den Körper so in äusserst lockeren, orangegelben Nadeln, welche bei 207—208° schmelzen und leicht löslich sind in Benzol, schon weniger leicht in siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Säuren und Alkalien verursachen keine Veränderung des Azokörpers, Zinnchlorür und Salzsäure bewirken beim Erhitzen in alkoholischer Lösung weitere Reduction.

0,2749 g. der bei 100—110° getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung 20 ccm. Stickstoff bei 29° C. und 766 mm. Druck.

Berechnet für	Gefunden
$C_{18} H_{22} N_2 O_6$	
N: 7,73 %	8,01 %

Hydrazotrimethylpyrogallol.

$C_6 H_2 (O. CH_3)_3 NH — NH C_6 H_2 (O. CH_3)_3$

Dasselbe lässt sich sowohl aus dem Nitrokörper, wie aus der Azoxy- und Azoverbindung mittelst Schwefelwasserstoffs in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung erhalten. Unter gewöhnlichem Druck ist eine vollständige Reduction jedoch nicht zu erzielen und es daher erforderlich, die mit Schwefelwasserstoff gesättigte alkoholisch-ammoniakalische Lösung einzuschliessen und im Rohr etwa 1 Stunde auf 100° zu erhitzen. Nach dem Erkalten ist dann das Hydrazotrimethylpyrogallol in schö-

nen, farblosen Prismen auskrystallisirt. Es wird noch einige Male aus Alkohol unter Zusatz von etwas alkoholischem Schwefelammonium umkrystallisirt und schmilzt dann zwischen 163° und 164°,*) es ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Oxydationsmittel, selbst Wasserstoffsuperoxyd, führen die Verbindung wieder in das bei 207—208° schmelzende Azotrimethylpyrogallol über.

Zur Analyse wurde die exsiccatortrockene Substanz benutzt:

0,1663 g. Substanz lieferten 11,50 ccm. Stickstoff bei 23° C. und 761 mm. Druck.

Berechnet für	Gefunden
$C_{18} H_{24} N_2 O_6$	
N: 7,69 %	7,80 %

Reduction des Nitropyrogalloltrimethyläthers durch Zinnchlorür und Salzsäure.

Amidotrimethylpyrogallol.

$$C_6 H_2 \begin{cases} (O.\,CH_3)_3 & 1.\ 2.\ 3. \\ NH_2 & 5. \end{cases}$$

Zur Darstellung dieser Base wurde der Nitropyrogalloltrimethyläther mit den berechneten Mengen Zinnchlorür und Salzsäure auf etwa 100°, seinen Schmelzpunkt, erhitzt. Nimmt man bei dieser Temperatur das

*) Die Schmelzpunkte der Hydrazoverbindungen sind selten scharf, dieselben spalten sich meist beim Erhitzen in die entsprechenden Azo- nnd Amidoverbindungen.

Gefäss vom Feuer, so vollzieht sich die Reaktion unter so starker Wärmeentwickelung, dass die Reductionsflüssigkeit in lebhaftes Sieden geräth und der Nitrokörper unter vollständiger Reduction gelöst wird. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung das Zinndoppelsalz der Base in farblosen Nädelchen aus und kann durch concentrirte Salzsäure fast vollständig abgeschieden werden. Es ist jedoch eine Reinigung auf diesem Wege nicht erforderlich, man bringt vielmehr durch Zusatz von Wasser das Zinnsalz wieder in Lösung, fügt unter sorgfältiger Kühlung soviel Natronlauge hinzu, dass die anfangs ausgeschiedene Zinnsäure wieder in Lösung geht und schüttelt wiederholt mit Aether aus, nach dessen Verdunsten die Base in mehr oder weniger reinem Zustand zurückbleibt. Von grossem Einflusse auf die Reinheit derselben ist die Art und Weise, in welcher sich die Reduction vollzieht. Verläuft dieselbe zu energisch, so resultirt ein schmieriges Produkt, aus welchem sich nur verhältnissmässig wenig Base isoliren lässt, welches jedoch bei der Destillation mit Wasserdämpfen Pyrogallussäuretrimethyläther liefert. Die Reduction ist also nach der Formel

$$C_6 H_2 (O. CH_3)_3 NH_2 + Sn Cl_2 + 3 H Cl = C_6 H_3 (O. CH_3)_3 + Sn Cl_4 + NH_4 Cl$$

weiter gegangen, und es ist daher, um dies zu vermeiden, empfehlenswerth, die angewandte 25-procentige Salzsäure mit dem gleichen Volumen Wasser zu verdünnen und auch in der Wärmezufuhr Vorsicht zu gebrauchen.

Während die Base in unreinem Zustande an der Luft äusserst veränderlich ist, so dass z. B. die Farbe der alkalischen Lösung bei Luftzutritt durch Gelb und Violett in Grün übergeht, ist sie bei völliger Reinheit

von merkwürdiger Beständigkeit. Bei vollständigem Abschluss der Luft während der Darstellung, Anwendung reinsten Aethers und Beobachtung der erwähnten Vorsichtsmassregeln ist es möglich, bei 60% der theoretischen Ausbeute, sogleich ein völlig farbloses, fast analysenreines Präparat zu erhalten.

Dasselbe krystallisirt beim Verdunsten des Aethers in sehr lockeren, farblosen Nädelchen und kann aus Wasser oder verdünntem Alkohol in derben, centimeterlangen Prismen erhalten werden.

Dieselben schmelzen constant bei 114°, sind schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Aether, sehr leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung braun, Quecksilberchlorid giebt in der concentrirten Lösung einen weissen Niederschlag. Die Salze der Base färben in wässeriger Lösung die Holzfaser intensiv gelb.

Fügt man zur wässerigen Lösung der Base eine verdünnte Natriumhypochloritlösung, so färbt sich die Mischung auf Zusatz eines Tropfens Schwefelammonium prachtvoll violett. Die Farbe verblasst sehr schnell wieder, bei unvorsichtigem Zusatz von Schwefelammonium bleibt sie ganz aus.

Analyse:

I. 0,1815 g. Substanz, bei 105° getrocknet, ergaben 0,3907 g. Kohlensäure und 0,1197 g. Wasser.

II. 0,1818 g. der bei 105° getrockneten Substanz ergaben 13 ccm. Stickstoff bei 25° C. und 753,5 mm. Druck.

Berechnet für $C_9 H_{13} NO_3$			Gefunden I.	II.
C_9	108	59,02	58,71	—
H_{13}	13	7,10	7,33	—
N	14	7,65	—	7,90
O_3	48	26,23	—	—
	183	100,00		

Das **Chlorhydrat** des Amidotrimethylpyrogallols, $C_6 H_2 (O CH_3)_3 NH_2$. HCl, ist leicht zu erhalten, indem man die Base in wenig verdünnter Salzsäure löst, die Lösung mittelst concentrirter Salzsäure fällt und das abgepresste Salz aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Farblose, lange Nadeln, welche sich beim Erhitzen im Capillarröhrchen gegen 240° zersetzen, ohne bei dieser Temperatur zu schmelzen. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

Die Analyse führte zu der angegebenen Formel:

0,2858 g. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,1840 g. Chlorsilber.

Berechnet für $C_9 H_{11} O_3 NH_2 HCl$.	Gefunden
HCl: 16,62 %	16,37 %

Das neutrale **Sulfat** $(C_6 H_2 (O. CH_3)_3 NH_2)_2$. $H_2 SO_4$ krystallisirt in farblosen, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Prismen, welche beim Erhitzen sich gegen 140° dunkelviolett färben und bei 190° schmelzen. Man kann zur Darstellung des Salzes die Base mit der theoretischen Menge titrirter Schwefelsäure versetzen und die Lösung zur Krystallisation eindampfen oder man

fällt durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure. Wie die Analysen zeigen, entstehen in beiden Fällen Salze von derselben Zusammensetzung. Durch Lösen in Alkohol und Fällen durch Aether wird die Reinigung des Sulfates am zweckmässigsten bewirkt.

Analyse:

I. 0,2042 g. exsiccatortrockener Substanz (mit titrirter Schwefelsäure dargestellt) gaben 0,1019 g, Baryumsulfat.

II. 0,2634 g. der bei 100° getrockneten Substanz (durch überschüssige Schwefelsäure gefällt) gaben 0,1307 g. Baryumsulfat.

Berechnet für	Gefunden	
$(C_9 H_{13} NO_3)_2 H_2 SO_4$	I.	II.
SO_3: 17,24 %	17,14 %	17,04 %

Das **Nitrat,** $C_6 H_2 (O.CH_3)_3 NH_2 . HNO_3$ scheidet sich bei vorsichtigem Zusatz von Salpetersäure zur concentrirten, wässerigen Lösung der reinen Base in Form schöner, farbloser Nadeln aus. Diese schmelzen nach dem Umkrystallisiren bei 160—161° unter Zersetzung, sind löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

Analyse:

0,2148 g. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 21,5 ccm. Stickstoff bei 23° C. und 759 mm. Druck.

Berechnet für	Gefunden
$C_9 H_{11} O_3 NH_2 HNO_3$	
N: 11,38 %	11,27 %

Das **Zinndoppelsalz,** $(C_9 H_{13} NO_3 . HCl)_2 Sn Cl_4 + H_2 O$, krystallisirt, wie schon oben erwähnt, aus der

bei der Reduction des Nitrotrimethylpyrogallols durch Zinnchlorür und Salzsäure erhaltenen Flüssigkeit in feinen, farblosen Nadeln aus. Krystallisirt man diese aus salzsäurehaltigem Wasser um, so erhält man leicht grössere Prismen, welche beim Erhitzen im Capillarröhrchen gegen 100° 1 Mol. Wasser abspalten und sich dann bei etwa 185° unter Schwarzfärbung zersetzen, ohne jedoch zu schmelzen.

Die Analyse ergab:

I. 0,4136 g. lufttrockener Substanz verloren im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure 0,0110 g. Wasser.

II. 0,4136 g. luftrockener Substanz ergaben 0,0879 g. SnO_2.

Berechnet für	Gefunden	
$(C_9H_{13}NO_3.HCl)_2SnCl_4 + H_2O$	I.	II.
H_2O: 2,51 %	2,66 %	—
Sn: 16,55 %	—	16,71 %

Platindoppelsalz.

$(C_6H_2(OCH_3)_3NH_2.HCl)_2PtCl_4$.

Fügt man zur salzsauren Lösung der Base Platinchloridlösung in geringem Ueberschuss, so scheidet sich alsbald ein gelber, bronzeglänzender Niederschlag aus, welcher unter dem Mikroskop als aus feinen, sternförmig gruppirten Nädelchen bestehend erscheint. Derselbe wird nacheinander mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und auf diese Weise von überschüssigem Platinchlorid befreit. Er schmilzt bei 241° unter Zersetzung, ist ziemlich leicht löslich in heissem, sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Eine Metallbestimmung gab folgende Werthe:

0,2004 g. der exsiccatortrockenen Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0507 g. Platin.

Berechnet für	Gefunden
$(C_9 H_{11} O_3 NH_2 H Cl)_2 Pt Cl_4$	
Pt: 25,35 %	25,30 %

Pikrat.

$C_9 H_{13} NO_3 . C_6 H_2 OH . (NO_2)_3$

Vermischt man die wässerigen Lösungen gleicher Moleküle Pikrinsäure und reinster Base, so verwandelt sich die Mischung nach einiger Zeit in einen dicken Brei von fadenförmigen, hellgelben Nadeln, welche abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält so mehrere Millimeter grosse, orangebraune, von drei Flächenpaaren begrenzte Krystalle, welche bei 171° unter Zersetzung schmelzen und leicht löslich sind in heissem Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Analyse:

0,3245 g. der bei 110° getrockneten Substanz lieferten 39,5 ccm. Stickstoff bei 24° C. und 759 mm. Druck.

Berechnet für	Gefunden
$C_{15} H_{16} N_4 O_{10}$	
N : 13,59 %	13,63 %

Acetamidotrimethylpyrogallol,

$C_6 H_2 (O CH_3)_3 NH (C_2 H_3 O),$

bildet sich leicht beim Zusammenbringen der Base mit einem geringen Ueberschusse von Essigsäureanhydrid. Es tritt sogleich unter starker Wärmeentbindung lebhafte Reaktion ein und nach kurzer Zeit ist die zuerst

flüssige Masse zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Unverändertes Essigsäureanhydrid wird daraus durch Kochen mit concentrirter Natriumcarbonatlösung entfernt, der unlösliche Rückstand mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. In reinem Zustande bildet die Acetverbindung farblose Prismen, welche bei 124° schmelzen, in Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwer löslich und in Wasser unlöslich sind. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0,1668 g. Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten 0,3606 g. Kohlensäure und 0,1052 g. Wasser.

II. 0,1787 g. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 10 ccm. Stickstoff bei 24° C. und 756,5 mm. Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{15}NO_4$		Gefunden	
			I.	II.
C_{11}	132	58,70	58,96	—
H_{15}	15	6,65	7,00	—
N	14	6,21	—	6,24
O_4	64	28,44	—	—
	225	100,00		

Nach den folgenden Messungen sind die Krystalle des Körpers:

rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}4575 : 1 : 0{,}3676.$$

Beobachtete Formen:

$$m = (110)\infty P,\ b = (010)\infty \breve{P}\infty,$$

$$q = (011)\breve{P}\infty \text{ und } O = (112)\tfrac{1}{2}P.$$

Die farblosen, glänzenden Krystalle sind prismatisch

nach der Vertikalaxe und bis zu 6 mm. lang und $1^1/_2$ mm. dick. Als Endflächen sind häufig nur diejenigen des Domas vorhanden, die Pyramide erscheint seltener und niemals mit voller Flächenzahl, doch konnte in dieser Beziehung keine bestimmte Regel aufgefunden werden. Das Prisma m ist häufig gestreift (nach einem Prisma mit zweifacher Brachyaxe).

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	49° 10′	—
$b : q = (010) : (011) =$	69° 49′	—
$m : q = (111) : (011) =$	82° 0′	81° 58′
$o : m = (112) : (110) =$	66° 0′	66° 10′
$o : b = (112) : (010) =$	80° 17′	80° 19′
$o : o = (112) : (\bar{1}12) =$	—	43° 7′
$o : m = (112) : (1\bar{1}0) =$	74° 30′	74° 41′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Basis.

Benzoylamidotrimethylpyrogallol.

$C_6 H_2 (O. CH_3)_3 NH (CO C_6 H_5)$.

Ebenso wie Essigsäureanhydrid wirkt auch Benzoylchlorid energisch auf die Base ein. Mischt man dieselbe mit etwas mehr als 1 Mol. Benzoylchlorid, so erwärmt sich die Flüssigkeit stark und erstarrt allmälig unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen breiartig. Unverändertes Benzoylchlorid wird durch Kochen mit Natriumcarbonatlösung zersetzt, die unlösliche Benzoylverbindung abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise lässt sich der Körper in wohlausgebildeten, farblosen Tafeln erhalten, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 143°.

Nach der Ausbeute zu urtheilen, wird die gesammte angewandte Menge der Amidoverbindung bei der Reaktion umgewandelt, etwa nach der Gleichung:

$$C_6H_2(OCH_3)_3.NH_2 + C_6H_5.COCl = C_6H_2(OCH_3)_3NH.(CO.C_6H_5) + HCl.$$

Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0,1637 g. Substanz, bei 110° getrocknet, lieferten 0,3979 g. Kohlensäure und 0,0927 g. Wasser.

II. 0,1720 g. der bei 110° getrockneten Substanz ergaben 8 ccm. Stickstoff bei 20½° C. und 757 mm. Druck.

Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_3NH.(CO.C_6H_5)$			Gefunden I.	II.
C_{10}	192	66,90	66,30	—
H_{17}	17	5,92	6,29	—
N	14	4,88	—	5,27
O_4	64	22,30	—	—
	287	100,00		

Nach den Messungen des Herrn Dr. Fock krystallisirt die Benzoylverbindung:

rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}4672 : 1 : 0{,}5246$$

Beobachtete Formen:

$$a = (100)\infty\bar{P}\infty,\ b = (010)\infty\breve{P}\infty \text{ und}$$

$$O = (111)P$$

Die glänzenden Krystalle sind tafelförmig nach dem Makropinakoid a und meist ein wenig nach der Vertikalaxe verlängert. Die grösseren Individuen sind etwa 2 mm. breit und 4—5 mm. lang.

	Beobachtet	Berechnet
a : o = (100) : (111) =	45° 10′	--
b : o = (010) : (111) =	70° 46′	—
o : o = (111) : ($\bar{1}\bar{1}$1) =	102° 1′	102° 12′

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Brachypinakoid b.

Durch die Pinakoide a und b gesehen, wird ein Austritt von optischen Axen nicht beobachtet.

Trimethylpyrogallylharnstoff,

$$CO\begin{cases} NH_2 \\ NH\ C_6H_2(OCH_3)_3 \end{cases}$$

wurde in gewöhnlicher Weise aus berechneten Mengen Amidotrimethylpyrogallol, Kaliumcyanat und Salzsäure dargestellt. Beim Zusammengiessen der wässerigen Lösungen scheidet sich der Harnstoff sogleich als mehr oder weniger gefärbter Niederschlag aus. Er wird abfiltrirt, durch Auswaschen mit Wasser vom mitgebildeten Chlorkalium befreit und aus Alkohol umkrystallisirt.

Gut ausgebildete, farblose Krystalle, leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Aether. Schmelzpunkt: 171°.

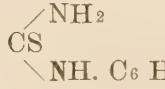
Die Analyse bestätigte obige Formel:

I. 0,2778 g. bei 110° getrockneter Substanz lieferten 0,5372 g. Kohlensäure und 0,1524 g. Wasser.

II. 0,1420 g. Substanz lieferten 16 ccm. Stickstoff bei 21° C. und 757 mm. Druck.

	Berechnet für $C_{10} H_{14} N_2 O_4$		Gefunden I.	II.
C_{10}	120	53,10	52,74	—
H_{14}	14	6,20	6,10	—
N_2	28	12,39	—	12,77
O_4	64	28,31	—	—
	226	100,0		

Trimethylpyrogallylthioharnstoff.



In guter Ausbeute lässt sich der Sulfoharnstoff gewinnen, indem man das Chlorhydrat des Amidotrimethylpyrogallols mit etwas mehr als 1 Mol. Ammoniumsulfocyanat in wässeriger Lösung mischt. Die Mischung wird zur Vervollständigung der Reaktion unter öfterem Zusatz von Wasser wiederholt eingedampft und der trockene Rückstand schliesslich auf dem Wasserbade längere Zeit auf 100° erhitzt. Das zurückbleibende Produkt wird alsdann, fein zerrieben, auf einem Filter so lange mit kleinen Mengen kalten Wassers ausgelaugt, bis im Filtrat weder Rhodan-, noch Chlorwasserstoffsäure nachgewiesen werden kann, und der ungelöst auf dem Filter befindliche Harnstoff sodann aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt.

Man erhält so bei 203° schmelzende, farblose Blättchen von intensiv bitterem Geschmack, kaum löslich in Wasser, Alkalien und Säuren, wenig in kaltem, etwas reichlicher in siedendem Alkohol.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

I. 0,3042 g. Substanz lieferten 0,5511 g. Kohlensäure und 0,1598 g. Wasser.

II. 0,2695 g. Substanz lieferten 28 ccm. Stickstoff bei $23^1/_2°$ C. und 759 mm. Druck.

III. 0,1956 g. Substanz gaben (nach Carius) 0,190 g. Baryumsulfat.

Berechnet für			Gefunden		
$C_{10}H_{14}N_2SO_3$			I.	II.	III.
C_{10}	120	49,59	49,41	—	—
H_{14}	14	5,79	5,84	—	—
N_2	28	11,57	—	11,66	—
S	32	13,22	—	—	13,34
O_3	48	19,83	—	—	—
	242	100,00			

Hexamethyldipyrogallylthioharnstoff.

$$CS\begin{cases}NH.\,C_6H_2(O.CH_3)_3\\NH.\,C_6H_2(O.CH_3)_3\end{cases}$$

Die Darstellung des disubstituirten Thioharnstoffes wird zweckmässig durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung der Base mit einem Ueberschusse von Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler bewirkt.

Hat man der Mischung vor der Operation zur Bindung des frei werdenden Schwefelwasserstoffes die berechnete Menge Kaliumhydroxyd hinzugefügt, so ist die Reaktion in etwa zwei Stunden beendigt. Man destillirt dann den überschüssigen Schwefelkohlenstoff und Alkohol ab, giesst den Rückstand behufs Abscheidung des Harnstoffes in salzsäurehaltiges Wasser, wäscht den dunkelgefärbten Niederschlag mit Wasser aus und krystallisirt ihn aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um.

Farblose, bis 4 mm. lange Nadeln, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, Aether und kaltem Alkohol, etwas leichter in siedendem Alkohol. Schmelzpunkt 195°.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

I. 0,1945 g. Substanz gaben 0,3970 g. Kohlensäure und 0,1050 g. Wasser.

II. 0,1394 g. Substanz gaben 8,5 ccm. Stickstoff bei 23° C. und 758 mm. Druck.

III. 0,2062 g. Substanz lieferten (nach Carius) 0,1224 g. Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2SO_6$			Gefunden I.	II.	III.
C_{19}	228	55,88	55,67	—	—
H_{24}	24	5,89	6,00	—	—
N_2	28	6,86	—	6,85	—
S	32	7,84	—	—	8,15
O_6	96	23,53	—	—	—
	408	100,00			

Anwendung der Griess'schen Reaction auf das Amidotrimethylpyrogallol.

Mit Hülfe der Griess'schen Reaktion musste sich im Amidotrimethylpyrogallol die Amidogruppe leicht durch eine Hydroxylgruppe ersetzen lassen und, wenn weiter keine Zersetzung eintrat, musste ein Trimethyläther eines tetroxylirten Benzols gebildet werden, dessen Constitutionsverhältnisse gemäss der Darstellung gegeben waren. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt,

die Reaktion verläuft in der That glatt, so dass es auch gelungen ist, die intermediäre Diazoverbindung zu erhalten.

Diazotrimethylpyrogallolsulfat.

$C_6 H_2 (O. CH_3)_3 N = N. H SO_4$.

Trägt man in eine Lösung von Amidotrimethylpyrogallol in etwa der doppelten Menge verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur die für 1 Mol. berechnete Menge Natriumnitrit nach und nach ein, so geht die Mischung allmälig in eine starre, breiartige Masse über. Man übergiesst das Reaktionsprodukt mit etwa der fünffachen Menge absoluten Alkohols, erwärmt auf 30—35° und filtrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten die schwefelsaure Diazoverbindung in seidenglänzenden Nadeln aus und kann aus demselben durch Zusatz von Aether vollständig gefällt werden. Zur weiteren Reinigung wird die Verbindung wiederum in absolutem Alkohol von 30—35° gelöst und durch Aether gefällt, jedoch lässt sich der Körper ohne Zersetzung auch aus Wasser von 30° umkrystallisiren.

Man erhält so schöne, seidenglänzende farblose Nadeln, welche bei 121° unter Zersetzung schmelzen, leicht löslich sind in Wasser, etwas weniger in warmem, sehr wenig in kaltem, absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

Analyse:

0,1595 g. der exsiccatortrockenen Substanz ergaben 13,75 ccm. Stickstoff bei 24° C. und 759 mm. Druck.

Berechnet für $C_9 H_{12} N_2 SO_7$	Gefunden
N : 9,59 %	9,65 %

Mit Phenolen, Basen, Phenol- und Aminsulfosäuren combinirt, liefert die Diazoverbindung schöne Farbstoffe, welche die thierische Faser direkt anfärben, einige mit prächtigen Nüancen. So färbt die wässerige Diazosalz-Lösung, mit Resorcin und etwas Alkali gemischt, Seide schön rothbraun, α- und β-Naphtol geben rothe, alkohollösliche Farbstoffe, Naphtionsäure (und Na O H) orangegelb, Toluidinsulfonsäure (und Na O H) goldgelb, α-Naphtylamin bräunlichgelb, β-Naphtylamin lachsfarben. Eine eisessigsaure Lösung von Dimethylanilin giebt mit dem Diazokörper eine weinrothe Lösung, welche Seide und Wolle gelb anfärbt.

Mischt man die wässerigen Lösungen der Diazoverbindung und der freien Base mit einander, so fällt nach kurzer Zeit ein Diazoamidotrimethylpyrogallol als gelber Niederschlag aus.

Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol zerfällt das Diazotrimethylpyrogallolsulfat leicht in Stickstoff, Schwefelsäure und Trimethylpyrogallol, welches letztere nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibt und unschwer an seinen physikalischen Eigenschaften, dem Schmelzpunkt und seinen Oxydationsprodukten erkannt werden kann.

Auch Wasser bewirkt beim Erhitzen glatte Zersetzung, indem die Diazoverbindung schon unter 100° unter stürmischer Entwickelung ihren gesammten Stickstoff abgiebt. Der wässerigen Flüssigkeit lässt sich alsdann durch Ausschütteln mit Aether der

Tetroxybenzoltrimethyläther

$$C_6H_2 \begin{cases} (O.CH_3)_3\ (1.\ 2.\ 3.) \\ OH \qquad\qquad (5.) \end{cases}$$

leicht entziehen. Derselbe schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 146°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien, schwerer in Wasser und Benzol. Der Körper krystallisirt in schönen, farblosen Nadeln, häufig Zwillingsbildungen von eigenthümlicher, dolchähnlicher Gestalt.

Die Analyse hatte folgendes Ergebniss:

0,1198 g. Substanz lieferten 0,2584 g. Kohlensäure und 0,0730 g. Wasser.

	Berechnet für $C_6H_2(OH)(O.CH_3)_3$		Gefunden
C_9	108	58,70	58,82
H_{12}	12	6,52	6,77
O_4	64	34,78	—
	184	100,00	

Will erwähnt in seiner mehrfach citirten Arbeit, dass er beim Behandeln des Tetroxybenzoldimethyläthers mit Kali und Jodmethyl neben dem neutralen Tetramethyläther auch ein alkalilösliches, bei 146° schmelzendes Produkt, offenbar einen der beiden möglichen Trimethyläther, erhalten habe. Ich habe, um diesen Körper mit dem aus der Amidobase durch Diazotirung dargestellten Aether vergleichen zu können, den Versuch wiederholt, indem ich den Tetroxybenzoldimethyläther, welcher ja leicht durch Reduktion des Dimethoxychinons mit schwefliger Säure zu erhalten ist, mit etwas mehr als 1 Mol. Kali und Jodmethyl in gewöhnlicher Weise methylirte. Neben etwas neutralem Aether wurde hierbei stets nur ein Produkt erhalten, welches mit dem oben beschriebenen Tetroxybenzoltrimethyläther in Schmelzpunkt, Krystallform und allen anderen Eigenschaften völlig übereinstimmte.

Es geht hieraus hervor, dass auch bei der direkten Methylirung der Trimethyläther von obiger Formel, und zwar nur dieser, gebildet wird.

Durch conc. Salpetersäure, besonders glatt in essigsaurer Lösung, wird der Körper in das bei 249° schmelzende Dimethoxychinon übergeführt, und es dürfte schon durch diese auf dem Umwege der Diazotirung erfolgte Umwandlung der Amidotrimethylpyrogallols in das Chinon der Beweis für die Constitution der Base erbracht sein; dennoch erschien es nicht ohne Interesse, das Verhalten der Base selbst zu Oxydationsmitteln kennen zu lernen.

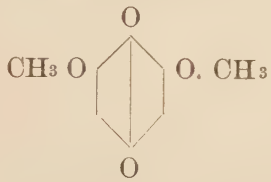
Oxydation des Amidotrimethylpyrogallols.

Dieselbe wurde nach der bekannten Nietzki'schen Methode der Chinondarstellung mit Hülfe von Chromsäuremischung und zwar unter Berücksichtigung der von Pukall*) vorgeschlagenen Gewichtsverhältnisse (1 Th. Base, 3 Th. Natriumbichromat, 8 Th. Schwefelsäure und 100 Th. Wasser) ausgeführt. Lässt man die salzsaure Lösung der Base bei gewöhnlicher Temperatur tropfenweise in die Oxydationsmischung einfliessen, so lässt sich eine Veränderung derselben zunächst nicht wahrnehmen, erst nach einiger Zeit setzen sich geringe Mengen gelblicher Flocken ab. Nachdem man die Mischung einige Zeit sich selbst überlassen hat, sättigt man mit Kochsalz und schüttelt 15—20 Mal mit Aether aus. Nach dem Verdunsten der Auszüge behält man als Rückstand eine etwas unreine Masse, welche zweckmässig getrocknet

*) Dissertation 1887, p 48.

und vorsichtiger Sublimation unterworfen wird. Krystallisirt man alsdann das gelbe Sublimat noch aus Eisessig um, so erhält man das

Dimethoxychinon



in prächtigen, gelben, prismatischen Krystallen, welche genau bei 249° schmelzen und sich auch übrigens identisch erweisen mit dem Chinon, welches durch Oxydation des Pyrogallussäuretrimethyläthers entsteht und dessen Zusammensetzung bekannt ist: es ist schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aether, leichter in heissem Eisessig: seine Lösung in Natronlauge zersetzt sich an der Luft leicht unter Rothfärbung; schweflige Säure, schneller Zinnchlorür und Salzsäure bewirken Reduktion zu dem bei 158° schmelzenden Tetroxybenzoldimethyläther*); Brom liefert glatt ein Dibromprodukt (Schmelzpunkt 175°)*).

Auch die Analyse ergab die erwarteten Zahlen:

0,2812 g. Substanz lieferten 0,5873 g. Kohlensäure und 0,1253 g. Wasser.

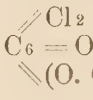
	Berechnet für $C_8 H_8 O_4$		Gefunden
C_8 =	96	57,14	56,96
C_8 =	8	4,76	4,95
O_4 =	64	38,10	—
	168	100,00	

*) l. c.

Zur Charakterisirung des Dimethoxychinons wurden noch folgende Derivate dargestellt; als Ausgangsmaterial diente hierbei jedoch das durch Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylpyrogallol erhaltene Chinon.

Wie durch Brom, werden die beiden Wasserstoffatome des Benzolkernes auch durch Chlor leicht ersetzt. Zur Darstellung des

Dichlordimethoxychinons



leitet man in eine Suspension des Chinons in Eisessig trockenes Chlorgas bis zur Sättigung ein; die Mischung erwärmt sich hierbei stark und sämmtliches Chinon geht in Lösung. Dieselbe wird durch Wasser gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

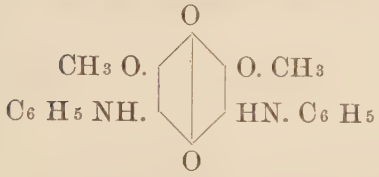
Feurig-rothe, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 160°, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol und in Aether. Natronlauge löst den Körper unter tiefgehender Zersetzung.

Analyse:

0,3056 g. Substanz gaben (nach Carius) 0,3675 g. Chlorsilber.

Berechnet für	Gefunden
$C_8 H_6 Cl_2 O_4$	
Cl : 29,95%	29,75%

Dianilidodimethoxychinon.



Lässt man eine Mischung von Dimethoxychinon mit überschüssigem Anilin und wenig verdünnter Salzsäure 8—14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so verwandeln sich die gelben Prismen des Chinons allmälig in schöne, blaugrüne, stahlglänzende, feine Nadeln. Man giesst behufs Entfernung des überschüssigen Anilins die breiförmige Masse in salzsäurehaltiges Wasser, wäscht aus dem abfiltrirten Niederschlage das unveränderte Chinon mit verdünntem Alkali, darauf mit Wasser aus und behandelt den Rückstand so lange mit kaltem Alkohol, bis derselbe nahezu farblos abläuft.

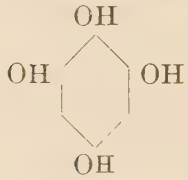
Ungelöst auf dem Filter zurück bleiben schöne, bläulichgrüne Nadeln, welche sich sowohl durch die Analyse, als durch alle ihre Eigenschaften als ein Anilidochinon obiger Zusammensetzung kennzeichnen. Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer oder garnicht löslich, conc. Schwefelsäure löst ihn dagegen mit schön violetter Farbe. Sein Schmelzpunkt liegt bei 226°, bei höherer Temperatur sublimirt er zum Theil unzersetzt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2609 g. Substanz gaben 19 ccm. Stickstoff bei 20° C. und 759 mm. Druck.

Berechnet für $C_{20} H_{18} N_2 O_4$	Gefunden
N : 8,00 %	8,32 %

a-Tetroxybenzol.



Es ist bereits erwähnt worden, dass sich das Dimethoxychinon leicht zu dem entsprechenden Dimethyläther des a-Tetroxybenzols reduciren lässt; man bewirkt dies durch Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure oder durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Suspension des Chinons in Alkohol, in jedem Falle krystallisirt aus der Reductionsflüssigkeit das bei 158° schmelzende Dimethyltetroxybenzol in nahezu reinem Zustande aus.

Aus diesem Körper mussten sich nun die beiden Methylgruppen durch Kochen mit concentrirter Jod- oder Bromwasserstoffsäure leicht abspalten lassen und, wenn weiter keine Nebenreaktionen eintraten, musste das freie Phenol quantitativ gewonnen werden.

30 g. Tetroxybenzoldimethyläther wurden mit 90 g. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,49 und 1 g. amorphem Phosphor solange erhitzt, bis die anfangs lebhafte Entwickelung von Jodmethyl aufgehört hatte. Lässt man ab und zu, indem man von Zeit zu Zeit die Kühlung unterbricht, das gebildete Jodmethyl entweichen, so ist das Ende der Reaktion ziemlich leicht daran zu erkennen, dass im Kühlrohre auch nach weiterem Zusatz von Jodwasserstoffsäure keine Tröpfchen von Jodmethyl mehr erscheinen.

Die überschüssige Jodwasserstoffsäure wurde nun im Kohlensäurestrome abdestillirt, der cacaobraune

Rückstand mit Wasser aufgenommen und fraktionirt mit neutralem Bleiacetat gefällt. Die ersten Fällungen sind dunkel gefärbt und enthalten den grössten Theil der Verunreinigungen, die späteren sind heller, fast weiss, färben sich jedoch ebenfalls an der Luft schnell braun. Diese letzteren wurden durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die vom Blei befreiten Flüssigkeiten im Kohlensäurestrome eingedampft und der resultirende Syrup schliesslich zur Krystallisation über Schwefelsäure unter den Recipienten der Luftpumpe gebracht. Die Lösung färbte sich auch im luftverdünnten Raume bald braun und zeigte noch nach einem Monate keine Neigung zu krystallisiren, trocknete vielmehr harzartig ein.

Der Rückstand wurde deshalb nochmals in Wasser gelöst und die Reinigung durch fraktionirte Fällung mittelst Bleiacetat noch zweimal wiederholt. Die vom Blei befreite Flüssigkeit wurde alsdann zur Entfernung der durch die Zersetzung des Bleiacetats gebildeten freien Essigsäure mit aufgeschlemmtem Baryumcarbonat neutralisirt und 25 bis 30 Mal mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten der ätherischen Auszüge blieb ein nur wenig gefärbter Syrup zurück, welcher nach einiger Zeit krystallinisch wurde. Die Krystalle wurden abgepresst und aus sehr wenig Wasser umkrystallisirt.

Es waren farblose, mikroskopische Nädelchen, welche in ihrer Form auffallende Aehnlichkeit zeigten mit dem Oxyhydrochinon Barth u. Schreders, von welchem ich der Vermittelung des Herrn Dr. Will eine Probe verdanke.

Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper gegen 250°, ohne bei dieser Temperatur zu schmelzen; er ist

äusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, kaum löslich in Benzol, Ligroin uud Chloroform. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung violettbraune Färbung hervor. Brom führt den Körper unter Entwickelung von Bromwasserstoff in schwarzbraune bromhaltige Substanzen über, welche in fast allen Lösungsmitteln unlöslich sind und aus welchen bisher keine einheitliche Verbindung isolirt werden konnte. Aehnliche halogenhaltige Körper entstehen auch, und zwar ausschliesslich, wenn man bei der Entmethylirung des Dimethyläthers mittelst Bromwasserstoffsäure den Zusatz des amorphen Phosphors unterlässt.

Die Haut wird von der Substanz intensiv schwarz gefärbt; in alkalischer Lösung tritt unter Braunfärbung schnelle Zersetzung ein; auch bei der Aufbewahrung nimmt der Körper bald braune Farbe an.

Es ist bisher leider nicht gelungen, ein Lösungsmittel zu finden, aus welchem sich der Körper ohne grosse Verluste umkrystallisiren lässt, um so eine zur Analyse ausreichende Menge reinen Materials zu erlangen und die Eigenschaften dieser interessanten Substanz genauer zu studiren.

Die experimentellen Untersuchungen der vorstehenden Arbeit wurden auf Veranlassung des Herrn Privatdozenten Dr. W. Will im I. chem. Laboratorium der Universität Berlin während des Wintersemesters 1888/89 und des Sommersemesters 1889 ausgeführt.

Es ist mir eine willkommene Gelegenheit, diesem meinem hochverehrten Lehrer für das unausgesetzte Interesse, welches er mir und meinen Arbeiten stets hat zu Theil werden lassen, auch öffentlich meinen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Carl Edmund Schlör, wurde am 5. Februar 1864 zu Swinemünde, Provinz Pommern, als Sohn des Schiffscapitains Johann Carl Schlör und seiner Ehefrau Emma, geb. Ruth, deren beider Tod ich leider zu beklagen habe, geboren und im evangelischen Glauben erzogen.

Nach vorbereitendem Unterricht auf der „Höheren Bürgerschule“ zu Swinemünde besuchte ich das Friedrich-Wilhelms-Realgymnasium zu Stettin, welches ich Ostern 1879 verliess, um mich dem pharmazeutischen Fache zuzuwenden. Nach sechs Jahre langer Thätigkeit in demselben bezog ich Ostern 1885 die Universität und habe seitdem während acht Semester theils an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin, theils an der Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg dem Studium der Naturwissenschaften obgelegen. — Im Wintersemester 1886 bestand ich die pharmazeutische Staatsprüfung. Während des Jahres 1887 genügte ich meiner militärischen Dienstpflicht.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meine Gefühle des Dankes auszudrücken, welchen ich meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren und Dozenten: Christiani, Eichler, Gabriel, Garcke, A. W. von Hofmann, Liebreich, Medicus, Pinner, Tschirch, Will, schulde.